

3

PATENT
0152-0555P

U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: TAKAO, Nagayuki Conf.: 1864
Appl. No.: 09/820,313 Group:
Filed: March 29, 2001 Examiner:
For: INK FOR INK JET PRINTER

LETTER

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

August 17, 2001

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Filed</u> |
|----------------|------------------------|----------------|
| JAPAN | 2000-090812 | March 29, 2000 |

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 

Joseph A. Kolasch, #22,463

JAK/ndb
0152-0555P

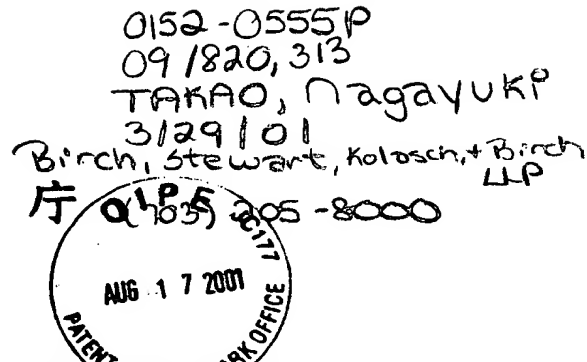
P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment



日 本 国 特 許

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 3月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-090812

出 願 人

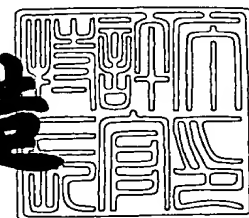
Applicant (s):

日立マクセル株式会社

2001年 4月13日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3029657

【書類名】 特許願

【整理番号】 2199-542

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内

 【氏名】 鷹尾 長幸

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内

 【氏名】 西村 美由喜

【特許出願人】

 【識別番号】 000005810

 【氏名又は名称】 日立マクセル株式会社

 【代表者】 赤井 紀男

【代理人】

 【識別番号】 100080193

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 杉浦 康昭

 【電話番号】 0297-20-5127

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 041911

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9400011

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェットプリンター用インク

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機溶媒を含むインクジェットプリンター用インクにおいて、顔料及びシリコーン系グラフトポリマーを含有することを特徴とするインクジェットプリンター用インク。

【請求項 2】 シリコーン系グラフトポリマーが有機溶媒中に $0.01\mu\text{m}$ ～ $0.3\mu\text{m}$ の範囲内の粒径で自己分散化されており、顔料の外表面の少なくとも一部分に、吸着していることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 3】 前記顔料の粒径が $0.01\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 4】 有機溶媒がシリコーン系有機溶媒であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 5】 シリコーン系有機溶媒がメチルポリシロキサン及び／又は環状メチルポリシロキサン構造からなる請求項 4 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 6】 前記シリコーン系グラフトポリマーが極性基を有することを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 7】 前記極性基が、少なくともカルボキシル基、水酸基及びアミノ基から選ばれる請求項 6 に記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 8】 前記シリコーン系グラフトポリマーの酸価が、 $5\sim 100\text{KOHmg/g}$ の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 9】 前記シリコーン系グラフトポリマーの水酸基価が、 $5\sim 100\text{KOHmg/g}$ の範囲にあることを特徴とする請求項 7 に記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 10】 前記シリコーン系グラフトポリマーのアミン価が、 $5\sim 100\text{KOHmg/g}$ の範囲にあることを特徴とする請求項 7 に記載のインクジェ

ットプリンター用インク。

【請求項 1 1】 前記シリコン系グラフトポリマーの数平均分子量が 2 0 0 0 以上であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 1 2】 前記シリコン系グラフトポリマーがアクリル系高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の分散液組成物。

【請求項 1 3】 前記シリコン系グラフトポリマーのグラフト部の分子量が 500～10000 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 1 4】 前記シリコン系グラフトポリマーが架橋結合されさらに顔料に吸着されていることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 1 5】 前記架橋結合がエステル結合であることを特徴とする請求項 1 4 に記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 1 6】 前記シリコン系グラフトポリマーが、酸性基と架橋反応し得る 2 個以上の架橋用官能基を有することを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 1 7】 前記架橋用官能基がグリシジル基あるいは水酸基であることを特徴とする請求項 1 6 に記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 1 8】 顔料が有機顔料及び／又はカーボンブラックからなる請求項 1 記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 1 9】 複数のインク吐出口とこれら複数の吐出口に対応して電気エネルギーをインク吐出エネルギーに変換するためのエネルギー変換手段とを有する記録ヘッドを備えたインクジェットプリンタ用に使されることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェットプリンター用インク。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機溶媒に顔料を分散したインクジェットプリンタ用インクに関す

るものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、有機溶剤に顔料を分散したインクジェットプリンタ用インク分野では、分散剤を利用して顔料の分散を行い、かつ、印字特性や保存安定性の改良が種々なされてきている。例えば、特開平 0 4 - 1 6 1 4 6 7 号公報及び特開平 0 4 - 2 4 8 8 7 9 号公報には、シリコン系有機溶媒に顔料、樹脂及び分散剤を含有するインクが記載され、即乾性を示すことにより優れた印字品質を得ることが示されている。

【 0 0 0 3 】

また、特開平 0 5 - 2 5 4 1 7 号公報には、着色した樹脂粒子を非極性の絶縁性有機溶剤に分散したインクジェットインクが、記録紙上での滲みがなく印字乾燥性に優れ、ノズルの目詰まりがなく対擦過性に優れると記載されている。

【 0 0 0 4 】

しかし、上記シリコン系有機溶媒を用いた場合、顔料を微細に分散するに適切な分散剤がなく、顔料の分散粒径は 0. 5 ~ 5 μm と大きいため、インクを長期保存すると沈降してしまい印字品質が低下してしまう。また、着色樹脂粒子を利用した場合も同様に、着色樹脂粒子を粉碎分散するために、分散粒径が大きく沈降してしまい印字品質の低下を起こす。また、有機溶媒も炭化水素系溶媒を使用するため、人体に対する安全性にも不安がある。

【 0 0 0 5 】

さらに、一般的に販売されている顔料タイプの水性インクジェットインクは、耐水性に満足する物ではない。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、顔料を微粒子で有機溶媒中に安定に分散し、長期保存しても沈降がなく印字安定性に優れ、耐水性や耐光性にも優れた印字品質が低下しない有機溶媒に顔料を分散したインクジェットプリンタ用インクを提供し、さらに安全性の上でも考慮されたインクジェットプリンタ用インクを提供することである

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明は有機溶媒を含むインクジェットプリンター用インクにおいて、顔料及びシリコーン系グラフトポリマーを含有するインクジェットプリンター用インクを提供するものである。

【 0 0 0 8 】

本発明者らの研究によれば、顔料の外表面の少なくとも一部分を、有機溶媒中に自己分散化しているシリコーン系グラフトポリマーで覆うことにより、顔料同士の間隔を高めると共に、顔料の粒径を微粒子化させることにより、顔料の沈降を防止し、分散安定性を高め印字安定性を改良でき、顔料と有機溶媒の利用により印字品質向上ができることを見出した。さらに、安全性の高いシリコーン系有機溶媒を使用することにより、インクの安全性も高められることを見出したのである。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

本発明のインクジェットプリンター用インクにおいて、顔料、有機溶媒及びシリコーン系グラフトポリマーが必須要件となる。

【 0 0 1 0 】

シリコーン系グラフトポリマーは、シリコーンを有しているグラフトポリマーであれば、特に限定されないが、 $0.01\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲内の粒径で自己分散化するものであって、前記顔料の外表面の少なくとも一部分に、吸着しているものがより好ましい。粒径のより好ましい範囲は、 $0.015\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ である。

【 0 0 1 1 】

この明細書で使用されている“自己分散化”という用語は、有機溶媒に溶解せず高分子化合物のみで分散していることを意味する。例えば、高分子化合物を溶解する有機溶媒に溶解させた後、この溶液と該高分子化合物を溶解しない有機溶媒とを混合した時に大きな塊とならず粒状に分散する現象が挙げられる。高分子化合物の粒径は、一般的な公知の粒度分布測定装置、例えば、レーザー方式の粒

度分布計や遠心沈降式粒度分布計等で測定できる。

【 0 0 1 2 】

本発明のインクジェットプリンター用インク中の顔料の粒径は、印字品質の低下を考慮すると、 $0.01 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、さらに $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【 0 0 1 3 】

本発明のインクジェットプリンタ用インク中に用いることができる有機溶媒としては、特に限定されないが、極性が小さく、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の電気抵抗率を有するものが好ましい。このような目的に好適な有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、ミネラルスピリット等の如き脂肪族炭化水素系溶剤；ジアルキルポリシロキサンや環状ポリジアルキルシロキサン等の如きシリコーン系有機溶媒；オリーブ油、ベニバナ油、ひまわり油、大豆油やあまに油等の如き植物油；ベンゼン、トルエン、キシレン等の如き芳香族炭化水素系溶剤；酢酸ブチル等の如きエステル系溶剤；メタノール、ブタノール等の如きアルコール系溶剤；メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトンの如きケトン系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ピリジン等の如き非プロトン性極性溶剤等が挙げられる。これらの溶媒は単独でも、又は2種類以上を混合して使用することもできる。これらの溶剤の中で、人体に影響を及ぼすことを考慮すると、シリコーン系有機溶媒が好ましく、中でもメチルポリシロキサンや環状メチルポリシロキサンがより好ましい。また、引火等の安全性を考慮すると、沸点が 200°C 以上のシリコーン系有機溶媒が好ましい。

【 0 0 1 4 】

シリコーン系グラフトポリマーは、顔料を微細に分散する上で、また顔料の分散安定性を向上させる上で、極性基を有していることが好ましい。このような目的に適する極性基としては、特に限定されないが、塩基性基や酸性基、水酸基等が挙げられるが、特に顔料を微細に分散する上で、また、架橋反応させる上で酸性基と水酸基が好ましい。塩基性基としては、特に限定されないが、1級、2級、3級、4級アミノ基等が挙げられる。酸性基としては、特に限定されないが、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、等が挙げられるが、特に分散液

組成物の凝集を起こしにくいことや架橋反応の反応速度等から酸強度が弱いカルボキシル基がより好ましい。

【 0 0 1 5 】

シリコーン系グラフトポリマーの酸価としては、 $5 \sim 100 \text{ KOHmg/g}$ の範囲が好ましい。酸価を 5 KOHmg/g 以上にすれば、顔料との親和性が強くすることにより、微細なインクジェットプリンタ用インクを得ることができ、分散安定性が向上する。また、 100 KOHmg/g を以下にすればシリコーン系グラフトポリマーの酸強度が強くなるのを抑え、自己分散化を起こり易くし、合成時のゲル化を防ぎ合成をし易くする。

【 0 0 1 6 】

シリコーン系グラフトポリマーの水酸基価としては、 $5 \sim 100 \text{ KOHmg/g}$ の範囲が好ましい。水酸基価を 5 KOHmg/g 以上にすれば、顔料との親和性が強くし、微細なインクジェットプリンタ用インクを得ることができ、分散安定性が向上する。また、 100 KOHmg/g 以下にすれば、シリコーン系グラフトポリマーの酸強度が強くなるのを抑え、自己分散化を起こり易くし、合成時のゲル化を防ぎ合成をし易くする。

【 0 0 1 7 】

シリコーン系グラフトポリマーのアミン価としては、 $5 \sim 100 \text{ KOHmg/g}$ の範囲が好ましい。アミン価を 5 KOHmg/g 以上にすれば、顔料との親和性を強くし、微細なインクジェットプリンタ用インクを得ることができ、分散安定性が向上される。また、 100 KOHmg/g 以下にすれば、シリコーン系グラフトポリマーの酸強度が強くなるのを抑え、自己分散化を起こり易くし、合成時のゲル化を防ぎ、合成をし易くする。

【 0 0 1 8 】

また、シリコーン系グラフトポリマーの数平均分子量は $2000 \sim 50000$ の範囲が好ましい。数平均分子量 2000 以上にすれば、顔料を微細に分散し、顔料の沈降を防ぐことができる。また、分子量を 50000 以下にすれば、溶媒に溶解し易く、インクジェットプリンタ用インクの粘度が高くなりすぎるのを抑えることができる。より好ましい範囲は $3000 \sim 30000$ である。

【 0 0 1 9 】

本発明のインク中の顔料の一次粒子径の粒度分布は、 $0.01\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、顔料の沈降の点から $0.01\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。顔料の粒度分布は、例えば、粗顔料をボール等の粉碎媒体と共にボールミルなどで乾式粉碎する方法、粗顔料をエチレングリコール、塩と共にニーダー中で磨砕する方法、粗顔料を溶媒中でボールなどの粉碎媒体と共に湿式粉碎する方法や、粗顔料を特定の溶媒に溶解後析出する方法（例えば、硫酸に溶解後、水を加えるか、水中に加えるかして析出させる方法）等により、 $0.01\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲内に制御することができる。

【 0 0 2 0 】

本発明のインク中のシリコーン系グラフトポリマーが吸着した顔料は、特に限定はされないが、分散安定性の観点から電荷を有していることが好ましい。例えば、顔料の電荷として、 ζ 電位の絶対値が、 $10\sim 300\text{mV}$ が好ましく、 $15\sim 200\text{mV}$ がより好ましい。

【 0 0 2 1 】

シリコーン系グラフトポリマーの種類としては、特に限定はされないが、アクリル系、ポリエステル系、ポリウレタン系、エポキシ系、アミノ系高分子化合物等が好ましい材料として挙げられる。これらの高分子化合物は単独でも使用できるが、2種類以上を混合して併用することもできる。これらの種類の中でも、合成やグラフト化のしやすさ、極性基の導入のしやすさから、アクリル系高分子化合物がより好ましい。

【 0 0 2 2 】

また、有機溶媒中での自己分散化のしやすさを考えると、グラフト化されたアクリル系高分子化合物は特に好ましい。これは、顔料に吸着する部分と有機溶媒に親和する部分が枝上に分岐することにより自己分散化しやすくなる。すなわち、グラフトの幹の末端が溶媒和しないので、自己分散化しやすくなる。また、酸性基と塩基性基をともに有する両性の高分子化合物でも問題はない。

【 0 0 2 3 】

グラフト化されたアクリル系高分子化合物としては、グラフト部の分子量が5

0 0 ~ 1 0 0 0 0 の範囲のものが好ましく、1 0 0 0 ~ 8 0 0 0 の範囲のものがより好ましい。

【0 0 2 4】

グラフト部としては、溶媒への親和性からシリコンが好ましい。

【0 0 2 5】

シリコン系グラフトポリマーの製造方法は特に限定されないが、例えば、極性基を有するモノマーとマクロモノマーとシリコンを有するモノマーとを、非反応性溶媒中、触媒の存在下又は不存在下で反応させて得られるものが挙げられ、中でも、極性基を有するモノマーとシリコン系のマクロモノマーとを必須成分として重合してなるものが好ましい。また、反応性基を有するアクリル系高分子を合成後、反応性シリコンと反応させグラフト化させる方法も好ましい。シリコン系グラフトポリマーは重合しても塊状にならず、溶解するかあるいは微細な状態で分散するものが好ましく、平均粒径が0. 0 1 μ m ~ 0. 3 μ m の範囲となるものが特に好ましい。

【0 0 2 6】

本発明で使用する極性基含有アクリルモノマーの中で、酸性基を極性基として有するモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸、アクロイルオキシエチルフタレート、アクロイルオキシサクシネート等の如きカルボキシル基を有するモノマー、アクリル酸2-スルホン酸エチル、メタクリル酸2-スルホン酸エチル、ブチルアクリルアミドスルホン酸等の如きスルホン酸基を有するモノマー、メタクリル酸2-ホスホン酸エチル、アクリル酸2-ホスホン酸エチル等の如きホスホン酸基を有するモノマー、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルの如き水酸基を有するモノマー等が挙げられ、なかでもカルボキシル基や水酸基を有するモノマーが好ましい。

【0 0 2 7】

また、塩基性基を有するモノマーとしては、アクリル酸アミド、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸アミド、メタクリル酸ア

ミノエチル、メタクリル酸アミノプロピルの如き第1級アミノ基を有するモノマー、アクリル酸メチルアミノエチル、アクリル酸メチルアミノプロピル、アクリル酸エチルアミノエチル、アクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸メチルアミノエチル、メタクリル酸メチルアミノプロピル、メタクリル酸エチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル等の如き第2級アミノ基を有するモノマー、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノプロピル、アクリル酸ジエチルアミノプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノプロピル、メタクリル酸ジエチルアミノプロピル、等の如き第3級アミノ基を有するモノマー、アクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩、アクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド塩等の如き第4級アミノ基を有するモノマー等が挙げられる。

【0028】

グラフト部を導入するシリコン系マクロモノマーとしては、例えば、カチオン系触媒を用いてヒドロキシアルキレンモノメタクリレートにシロキサンオキサイドを付加反応させるポリエーテル系、多塩基酸とヒドロキシル基含有シリコンとをポリエステル化し次いでグリシジルメタクリレートとエステル化したエステル系、水ガラスを出発原料にメトキシ化について末端にメタクリレートを導入した物等が挙げられるがこれらに限定される物ではない。

【0029】

上記シリコン系マクロモノマーとしては、公知一般的なメタクロイル基に直接もしくはアルキル基を介してジメチルシロキサンが結合したマクロマーが特に好ましく、例えば、X-22-174DX（信越化学社製）、AK-5、AK-30、AK-32（東亜合成社製）等が挙げられる。

【0030】

他の重合しうるモノマーとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸-n-ブ

チル、アクリル酸-*t*-ブチル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-*n*-プロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-*t*-ブチル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸セチル、メタクリル酸セチル、アクリル酸ステアリル、ステアリルメタクリレート、アクリル酸ベヘニル、ベヘニルメタクリレート等の如き(メタ)アクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*t*-*e*-*r*-*t*-ブチルスチレン等の如きスチレン系モノマー；イタコン酸ベンジル等の如きイタコン酸エステル；マレイン酸ジメチル等の如きマレイン酸エステル；フマル酸ジメチル等の如きフマル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル；アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルの如き水酸基含有モノマー；エチルアクリル酸アミノエチル、アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸アミド、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等の如きアミノ基含有モノマー；エチレンの如き α オレフィン等が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

触媒としては、例えば*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、クメンパーヒドロキシド、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の如き過酸化物；アゾビスイソブチルニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル等の如きアゾ化合物などの公知の重合開始剤が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

非反応性溶媒としては、例えばヘキサン、ミネラルスピリット等の如き脂肪族炭化水素系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等の如き芳香族炭化水素系溶剤；酢酸ブチル等の如きエステル系溶剤；メタノール、ブタノール等の如きアルコ

ール系溶剤；メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトンの如きケトン系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ピリジン等の如き非プロトン性極性溶剤等が挙げられる。また、これらの溶剤を併用してもよい。

【 0 0 3 3 】

反応方法は、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、レドックス重合等、公知一般的な方法が挙げられるが、中でも反応方法がシンプルなことから溶液重合が好ましい。

【 0 0 3 4 】

この反応条件は、重合開始剤及び溶媒によって異なるが、反応温度が180℃以下、好ましくは30～150℃、反応時間が30分間～40時間、好ましくは2時間～30時間である。

【 0 0 3 5 】

前述したように、本発明は顔料を自己分散化するシリコーン系グラフトポリマーで覆い、顔料を分散安定化させかつ沈降を防止するわけであるが、種々の溶剤に対しての分散安定性の点から、シリコーン系グラフトポリマーを架橋させて粒状物質に吸着させておけば、より分散安定性を向上させることができる。

【 0 0 3 6 】

架橋の結合方式は、特に限定はされないが、エステル結合、アミノ結合、ウレタン結合、エーテル結合あるいはラジカル反応によるC-C結合等が挙げられるが、反応速度や反応時間、粒状物質の分散時の安定性等から、エステル結合が特に好ましい。

【 0 0 3 7 】

自己分散化するシリコーン系グラフトポリマーを架橋する方法としては、架橋剤を用いる方法と自己分散化する高分子化合物に架橋用官能基を導入する方法が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

架橋剤としてはシリコーン系グラフトポリマー中の極性基と反応するものであれば特に限定されないが、例えば、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂や尿素

樹脂の如きアミノ樹脂、トリレンジイソシアナート系プレポリマー、多官能芳香族ポリイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナートプレポリマー、キシジレンイソシアナートプレポリマーやリジンイソシアナートプレポリマー等の如きイソシアナート樹脂、ビスフェノールAやグリシジル基を有するアクリル樹脂等の如きエポキシ樹脂、Ti、Al、Zr等のキレート化合物等が挙げられる。これらの中で反応速度や反応温度等の点から、アミノ樹脂とエポキシ樹脂が特に好ましい。アクリル系高分子化合物が官能基を1種類しか有しないので、架橋剤を必要とすることがある。

【0039】

自己分散化するシリコン系グラフトポリマーに導入される架橋用官能基としては、アミノ基、水酸基、メトキシ基、グリシジル基等が挙げられる。中でも、反応速度や反応温度の点から、水酸基、グリシジル基が特に好ましい。

【0040】

架橋用官能基を導入する方法としては、公知一般的な方法を用いることができ、例えば、酸性基を有する高分子化合物の合成時に、架橋用官能基を有するモノマー、多価アルコール、ヒドロキシアミンやポリアミン等を用いて重合や縮合する方法や、酸性基を有する高分子化合物のプレポリマーを合成した後架橋官能基を重合、縮合あるいは付加反応により導入する方法等が挙げられる。特に架橋用官能基を導入後、高分子化合物が自己分散化することは言うまでもない。

【0041】

自己分散化するシリコン系グラフトポリマーの合成時に用いる架橋用官能基を有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、グリセロールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、プロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、プロピレングリコールモノアクリレートの如き水酸基含有モノマー；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルの如きグリシジル基含有モノマー；メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレートの如きメトキシ基含有モノマー、ア

クリルアミド、メタクリルアミド等の如きアミノ基含有モノマー等が挙げられ、中でもグリシジル基含有モノマーが反応後水酸基を生じ、粒状物質の電荷を向上させることから好ましい。

【 0 0 4 2 】

また、自己分散化するシリコーン系グラフトポリマーのプレポリマーを合成した後、架橋用官能基を重合、縮合あるいは付加反応により導入する方法において、重合、縮合あるいは付加反応により導入するための架橋用官能基を有する化合物としては、特に限定はされないが2個以上の反応性基を有していれば良く、例えば、多価アルコール、ポリアミン、ヒドロキシアミン、ビスフェノールA、ポリイソシアナート等が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

前記顔料としては、無機顔料、有機顔料、溶剤に溶解しない染料等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、酸化亜鉛、トリポン、酸化鉄、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、カオリナイト、モンモリロナイト、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、カドミウムレッド、べんがら、モリブデンレッド、クロムバーミリオン、モリブデートオレンジ、黄鉛、クロムイエロー、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、チタンイエロー、酸化クロム、ピリジアン、コバルトグリーン、チタンコバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、群青、ウルトラマリンブルー、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット、マイカ等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

有機顔料としては、例えば、アゾ系、アゾメチン系、ポリアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノロン系、インジゴ系、チオインジゴ系、キノフタロン系、ベンツイミダゾロン系、イソインドリン系、イソインドリノン系顔料等が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

溶剤に溶解しない染料としては、例えば、アゾ系、アントラキノン系、インジゴ系、フタロシアニン系、カルボニル系、キノンイミン系、メチン系、キノリン系、ニトロ系等が挙げられ、これらの中でも分散染料が特に好ましい。

【0047】

本発明のインクジェットプリンター用インクにおいて、顔料に対するシリコーン系グラフトポリマーの量は、特に限定されないが、顔料100重量部に対してシリコーン系グラフトポリマーが5～3000重量部の範囲内であることが好ましい。さらに、顔料に対するシリコーン系グラフトポリマーの吸着量が、顔料100重量部に対してシリコーン系グラフトポリマーが20～1000重量部の範囲内にあればより好ましい。シリコーン系グラフトポリマーの量が5重量部以上にすれば分散安定性が良く、また3000重量部以下にすれば、分散液組成物中の顔料の含有量が減らないため、インクに利用するのに十分な顔料濃度を得ることができる。本発明のインクジェットプリンター用インクにおいて、顔料に対するシリコーン系グラフトポリマーの量のより好ましい範囲は、顔料100重量部に対して、30～1000重量部の範囲である。

【0048】

顔料に対するシリコーン系グラフトポリマーの吸着の正確なメカニズムは明確ではないが、化学的結合（例えば、電子のかたよりによる顔料表面の塩基性サイトとシリコーン系グラフトポリマーの酸性サイトとの、あるいは顔料表面に導入された3級アミノ基とシリコーン系グラフトポリマーに導入されたカルボキシル基のような酸-塩基結合、2価以上の金属イオンとシリコーン系グラフトポリマーの造塩によるイオン結合、顔料表面の活性基を基に重合する共有結合等）、物理的吸着（例えば、シリコーン系グラフトポリマーが溶媒に不溶になり凝集する凝集力による吸着、顔料とシリコーン系グラフトポリマーを分散機で分散させる機械的吸着等）又は物理化学的吸着（例えば、シリコーン系グラフトポリマーと顔料を分散し、顔料表面にシリコーン系グラフトポリマーを吸着させながら顔料表面の活性基とシリコーン系グラフトポリマーを反応させる等）のうちの何れか又はこれらが適当に複合することにより、シリコーン系グラフトポリマーが顔料表面に吸着するものと思われる。

【 0 0 4 9 】

顔料に対するシリコーン系グラフトポリマーの吸着量の測定方法は、公知で一般的に慣用されている方法より求められる。例えば、インク中の不揮発分濃度を5%に調整後、インクを上澄み液が透明になるまで遠心分離を行い、上澄み液中のシリコーン系グラフトポリマー濃度を測定することにより間接的に測定できる。

【 0 0 5 0 】

本発明のインクジェットプリンター用インク中の有機溶媒の割合は、顔料100重量部に対して50～10000の範囲が好ましく、100～3000重量部の範囲がより好ましい。

【 0 0 5 1 】

本発明のインクジェットプリンター用インク中に上記以外の例えば、界面活性剤や防腐剤、防臭剤、皮はり防止剤、香料、顔料分散剤、顔料誘導体等を含育していても良い。

【 0 0 5 2 】

界面活性剤は、インクの表面張力や顔料の濡れ性を良好にし、ヘッドでの乾燥を防いだり、紙への滲みを防止したりする上で使用される。本発明のインクジェットプリンター用インクに使用される界面活性剤としては、例えば、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤及び両性界面活性剤が挙げられる。これらの中で特に好ましい界面活性剤は、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤である。

【 0 0 5 3 】

上記アニオン性界面活性剤としては、例えば、ステアリン酸ソーダせっけん、オレイン酸カリせっけんや半硬化牛脂脂肪酸ソーダせっけん等の脂肪酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミンや高級アルコール硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム等のアルキルスルホコハク酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等

のアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキル麟酸カリウム等のアルキル麟酸塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウムやポリオキシエチレンアルキル硫酸トリエタノールアミン等のポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のアルキルアリル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル麟酸エステル、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

カチオン性界面活性剤としては、例えば、ココナットアミンアセテートやステアリルアミンアセテート等のアルキルアミン塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライドやアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩、ラウリルベタインやステアリルベタイン等のアルキルベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド等のアミノオキサイド等が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルやポリオキシエチレン高級アルコールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルやポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートやポリオキシエチレンソルビタントリオレエート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等のポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等の非イオン性界面活性剤が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

本発明のインクジェットプリンター用インクの粘度は、 $1 \sim 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲が好ましい。 $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であれば、インクのカートリッジからの漏れを防ぎ、 $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下にすれば、インクの飛翔性が安定する。さらに高速応答性を考慮すると $2 \sim 15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ がより好ましい。

【 0 0 5 7 】

本発明のインクジェットプリンター用インクは、例えば、自己分散化するシリコーン系グラフトポリマーを用いて顔料を該シリコーン系グラフトポリマーが溶解する有機溶媒中に分散した分散液と、該シリコーン系グラフトポリマーが溶解しない有機溶媒とを混合することにより該シリコーン系グラフトポリマーを析出させて顔料に吸着させた後、さらに必要に応じて、溶媒置換、各種添加剤の添加、顔料濃度調整あるいはろ過等を行い製造することができる。

【 0 0 5 8 】

更に詳しくは、シリコーン系グラフトポリマーを用いて顔料を該シリコーン系グラフトポリマーが溶解する有機溶媒中に分散する分散工程 A、分散工程 A で得られた分散液中に該シリコーン系グラフトポリマーが溶解しない有機溶媒を注入するか、又は分散工程 A で得られた分散液を該シリコーン系グラフトポリマーが溶解しない有機溶媒中に注入して混合することにより該シリコーン系グラフトポリマーを析出させて顔料に吸着させる混合工程 B、さらに、必要に応じてシリコーン系グラフトポリマーを架橋により固定化する架橋工程 C、さらに必要に応じて溶媒を蒸留する濃縮工程 D からなる製造方法により分散液組成物を製造した後、各種添加剤の添加、顔料濃度調整あるいはろ過等を行う。

【 0 0 5 9 】

分散工程 A において、シリコーン系グラフトポリマーを有機溶媒に溶解し顔料を添加した後、必要に応じてガラスビーズ、スチールビーズやジルコニアビーズ等の分散媒体を用いて、ダイノームルや DSP-ミルの如きビーズミル、ロールミル、サンドミル、アトライター、ニーダーやナノマイザーの如き高圧噴射ミル等の分散機により分散して分散液を得る。さらに必要に応じて、例えば界面活性剤や顔料分散剤、顔料誘導体、電荷発生剤等の各種添加剤を添加してもかまわない。

【 0 0 6 0 】

分散機で分散する分散条件は、顔料の種類や分散機の種類によるが、経済性等を考慮すると、温度 0℃～150℃の範囲で、分散時間は短ければ短いほうが好ましいが、0.1時間～10時間/kgの範囲であれば生産性の点で好ましい。分散後の分散粒子径は、体積平均径でサブミクロン以下が好ましく、沈降凝集を考慮すると0.5ミクロン以下がより好ましい。

【 0 0 6 1 】

分散粒子径の測定方法は特に限定されないが、公知で一般的に慣用されている方法が利用され、例えばレーザー散乱方式や遠心沈降方式の粒度分布測定装置により測定される。さらに、シリコーン系グラフトポリマーを架橋するための架橋剤は、分散前あるいは分散後混合される。特に、分散時に反応等の影響がないことから分散後に混合することが好ましい。上記架橋剤の割合は、架橋して上記シリコーン系グラフトポリマーを顔料に固定化できれば特に限定されないが、シリコーン系グラフトポリマー100重量部に対して、2～100重量部の範囲が好ましく、5～50重量部の範囲がより好ましい。

【 0 0 6 2 】

次に混合工程Bにおいて、シリコーン系グラフトポリマーが溶解しない有機溶媒を、分散工程Aで製造された分散液中に、あるいは、分散工程Aで得られた分散液をシリコーン系グラフトポリマーが溶解しない有機溶媒に、ゆっくり添加し混合する。この場合、添加時あるいは添加後、スリーワンモーターやマグネチックスターラー、ディスパー、ホモジナイザー等の簡単な攪拌機を用いて分散液を均一に混合する。また、ラインミキサー等の混合機を用いて、シリコーン系グラフトポリマーが溶解しない有機溶媒と分散工程Aで製造された分散液とを一気に混合する。さらに添加後、析出粒子をより微細化する目的で、ビーズミルや高圧噴射ミル等の分散機を用いてもかまわない。

【 0 0 6 3 】

シリコーン系グラフトポリマーが溶解しない有機溶媒としては、シリコーン系グラフトポリマーが溶解しなければ特に限定されないが、溶解性パラメーター7.8以下の有機溶媒が特に好ましい。溶解性パラメーター7.8以下の有機溶媒

としては、例えば、ヘキサン、ミネラルスピリット、エクソン化学社製のアイソパーシリーズ等の如き脂肪族炭化水素系、ジアルキルポリシロキサンや環状ポリジアルキルシロキサン等の如きシリコーン系、オリーブ油、ベニバナ油、ひまわり油、大豆油やあまに油等の植物油系、ジエチルエーテル等が挙げられる。ここで用いる有機溶媒の割合は、製造される分散液組成物中の顔料濃度を高くするためにシリコーン系グラフトポリマー 1 0 0 重量部に対して 0 ~ 1 0 0 0 0 重量部の範囲が好ましい。

【 0 0 6 4 】

シリコーン系グラフトポリマーを架橋により固定化する架橋工程 C において、架橋方法は特に限定されないが、加熱や紫外線、電子線等による架橋方法が挙げられる。特に、反応性の点あるいは簡単な装置で反応できることから加熱による方法が好ましい。加熱による架橋の温度としては、顔料の分散状態が破壊されない温度であれば特に限定されないが、好ましくは 2 0 0 ℃ 以下、より好ましくは 1 8 0 ℃ 以下である。

【 0 0 6 5 】

濃縮工程 D は、顔料濃度とインク特性に応じて実施される。また、濃縮工程は、架橋工程 C の前に行ってもかまわない。その溶媒を濃縮する方法としては、一般的な常圧あるいは減圧蒸留法が挙げられる。例えば、シリコーン系溶媒を用いてインクジェットインクにする場合、シリコーン系グラフトポリマーを溶解する有機溶媒の沸点をシリコーン系溶媒よりも低いものを利用し、常圧あるいは減圧蒸留により濃縮する。また、反対にシリコーン系グラフトポリマーを溶解する有機溶媒を用いてインクジェットインクにする場合、シリコーン系グラフトポリマーを溶解する有機溶媒より沸点の低いシリコーン系溶媒を利用し、常圧あるいは減圧蒸留により濃縮する。

【 0 0 6 6 】

さらに、本発明のインクジェットプリンタ用インクは、用途毎に応じてバインダー、有機溶媒、各種添加剤を添加して、所定の粒状物質濃度やバインダー濃度に調整される。バインダーとしては、例えば、天然タンパク質、セルロース類、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、芳香族アミド、ポリアクリル酸、

ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、アクリル、ポリエステル、アルキド、ウレタン、アミド樹脂、メラミン樹脂、エーテル樹脂、フッ素樹脂、スチレンアクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂等の合成高分子、感光性樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線硬化樹脂又は電子線硬化樹脂等、公知の一般的なものが挙げられるが、特にこれらに限定されない。

【0067】

各種添加剤としては、アニオン系、カチオン系やノニオン系界面活性剤、皮はり防止剤、レベリング剤、金属石鹼やレシチン等の電荷調整剤、湿潤剤等、公知の一般的なものを使用できるが、特にこれらに限定されない。

【0068】

上記バインダー、有機溶媒や各種添加剤を本発明のインクジェットプリンタ用インクに添加して調整する方法は、ディスパーのような簡単な攪拌機を用いれば良く、従来の必要としていた分散機等が必要なく、省エネルギー化で低コストでの生産を可能にする。

【0069】

本発明のインクジェットプリンター用インクを適用されるプリンタとしては、複数のインク吐出口とこれら複数の吐出口に対応して電気エネルギーをインク吐出エネルギーに変換するためのエネルギー変換手段とを有する記録ヘッドを備えたインクジェットプリンタである。例えば、公知一般的なピエゾ方式やバブルジェットプリンタのようなサーマル方式である。とりわけ有機溶剤を使用することから安全性を考慮するとピエゾ方式のプリンタが好ましい。

【0070】

【発明の実施の形態】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明する。下記の記載において「部」及び「%」は、特に断りがない限り、『重量部』及び『重量%』を意味する。また、注意書きがない試薬は、全て和光純薬社製の試薬1級を用いた。

【0071】

〈合成例 1〉（シリコン系グラフトポリマーの調製）

| | |
|--------------------------|-------|
| n-ブチルメタクリレート | 16.1部 |
| ラウリルメタクリレート | 10.0部 |
| スチレン | 35.0部 |
| メタクリル酸 | 6.9部 |
| グリシジルメタクリレート | 12.0部 |
| X-22-174DX（信越化学社製） | 20.0部 |
| パーブチルO（日本油脂社製のパーオキシエステル） | 8.0部 |

これらの成分を混合し、溶液を調製した。

【0072】

次に、窒素導入管を備え付けた反応容器にメチルエチルケトン（和光純薬（株）試薬1級）100部を計り込み、窒素シールをしながら75℃まで昇温した。上記溶液を、4時間にわたって滴下し、滴下終了後75℃で6時間反応させた。反応後の溶液は、不揮発分46.1%、酸価44.0KOHmg/g、数平均分子量11800のシリコン系グラフトポリマーであった。

【0073】

この高分子化合物1部をジメチルシロキサン溶媒KF-96L-1.0（信越化学社製）で希釈した。ジメチルシロキサン溶媒を0.5部加えたところで自己分散化し、平均粒径0.045 μ m（コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計N4 PLUSで測定）のディスパージョンを得た。

【0074】

また、この高分子化合物1部を脂肪族炭化水素溶媒アイソパーG（エクソン化学社製）で希釈した。アイソパーGを1.0部加えたところで自己分散化し、平均粒径0.048 μ m（コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計N4 PLUSで測定）のディスパージョンを得た。

【0075】

〈合成例 2〉（シリコン系グラフトポリマーの調製）

| | |
|--------------|-------|
| n-ブチルメタクリレート | 21.0部 |
| スチレン | 25.0部 |

| | |
|-------------------------|-------|
| 2-ヒドロキシエチルメタクリレート | 15.0部 |
| ラウリルメタクリレート | 10.0部 |
| X-22-174DX (信越化学社製) | 20.0部 |
| グリシジルメタクリレート | 12.0部 |
| ブチルO (日本油脂社製のパーオキシエステル) | 8.0部 |
| これらの成分を混合し、溶液を調製した。 | |

【0076】

次に、窒素導入管を備え付けた反応容器にメチルエチルケトン (和光純薬 (株) 試薬1級) 100部を計り込み、窒素シールをしながら沸点まで昇温した。上記溶液を、4時間にわたって滴下し、滴下終了後還流しながら6時間反応させた。反応後の溶液は、不揮発分45.6%、水酸基価64.0KOHmg/g、数平均分子量10400の高分子化合物であった。

【0077】

この高分子化合物1部をジメチルシロキサン溶媒KF-96L-1.0 (信越化学社製) で希釈した。ジメチルシロキサン溶媒を0.5部加えたところで自己分散化し平均粒径0.105 μ m (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計N4 PLUSで測定) のディスパージョンを得た。

【0078】

<合成例3> (シリコーン系グラフトポリマーの調製)

| | |
|---------------------------|-------|
| n-ブチルメタクリレート | 28.1部 |
| ラウリルメタクリレート | 10.0部 |
| スチレン | 35.0部 |
| メタクリル酸 | 6.9部 |
| X-22-174DX (信越化学社製) | 20.0部 |
| パーブチルO (日本油脂社製のパーオキシエステル) | 8.0部 |
| これらの成分を混合し、溶液を調製した。 | |

【0079】

次に、窒素導入管を備え付けた反応容器にメチルエチルケトン (和光純薬 (株) 試薬1級) 100部を計り込み、窒素シールをしながら沸点まで昇温した。上

記溶液を、2時間にわたって滴下し、滴下終了後還流しながら14時間反応させた。反応後の溶液は、不揮発分47.0%、酸価44.5 KOHmg/g、数平均分子量9900のシリコン系グラフトポリマーであった。

【0080】

この高分子化合物1部をジメチルシロキサン溶媒KF-96L-1.0（信越化学社製）で希釈した。ジメチルシロキサン溶媒を0.3部加えたところで自己分散化し平均粒径0.119 μm （コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計N4 PLUSで測定）のディスパージョンを得た。

【0081】

〈合成例4〉（シリコン系グラフトポリマーの調製）

| | |
|--------------------------|-------|
| n-ブチルメタクリレート | 26.8部 |
| スチレン | 30.0部 |
| 2-ヒドロキシエチルメタクリレート | 10.5部 |
| 4-ビニルピリジン | 12.7部 |
| X-22-174DX（信越化学社製） | 20.0部 |
| パーブチルO（日本油脂社製のパーオキシエステル） | 8.0部 |

これらの成分を混合し、溶液を調製した。

【0082】

次に、窒素導入管を備え付けた反応容器にメチルエチルケトン（和光純薬（株）試薬1級）100部を計り込み、窒素シールをしながら沸点まで昇温した。上記溶液を、2時間にわたって滴下し、滴下終了後還流しながら14時間反応させた。反応後の溶液は、不揮発分48.6%、水酸基価44.0 KOHmg/g、アミン価65.1 KOHmg/g、数平均分子量の高分子化合物であった。

【0083】

この高分子化合物1部をジメチルシロキサン溶媒KF-96L-1.0（信越化学社製）で希釈した。ジメチルシロキサン溶媒を0.3部加えたところで自己分散化し平均粒径0.09 μm （コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計N4 PLUSで測定）のディスパージョンを得た。

【0084】

〈合成例 5〉（ポリマーの調製）

| | |
|--------------------------|-------|
| n-ブチルメタクリレート | 16.1部 |
| ラウリルメタクリレート | 30.0部 |
| スチレン | 35.0部 |
| メタクリル酸 | 6.9部 |
| グリシジルメタクリレート | 12.0部 |
| パーブチルO（日本油脂社製のパーオキシエステル） | 8.0部 |

これらの成分を混合し、溶液を調製した。

【0085】

次に、窒素導入管を備え付けた反応容器にメチルエチルケトン（和光純薬（株）試薬1級）100部を計り込み、窒素シールをしながら沸点まで昇温した。上記溶液を、4時間にわたって滴下し、滴下終了後還流しながら6時間反応させた。反応後の溶液は、不揮発分47.3%、酸価44.2KOHmg/g、数平均分子量9800の高分子化合物であった。

【0086】

この高分子化合物1部をジメチルシロキサン溶媒KF-96L-1.0（信越化学社製）で希釈した。ジメチルシロキサン溶媒を0.8部加えたところで白濁し凝集してしまい平均粒径1.25 μ m（コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計N4 PLUSで測定）のディスパージョンであった。

【0087】

合成例1から合成例5までの諸特性を表1に示す。

【0088】

【表1】

| | 不揮発分 | 数平均分子量 | 酸価 | 水酸基価 | アミン価 | 自己分散化粒径 |
|------|-------|--------|------|------|------|---------------|
| 合成例1 | 46.1% | 11800 | 44.4 | 0 | 0 | 0.045 μ m |
| 合成例2 | 45.6% | 10400 | 0 | 64.0 | 0 | 0.09 μ m |
| 合成例3 | 47.0% | 9900 | 44.5 | 0 | 0 | 0.119 μ m |
| 合成例4 | 48.6% | 8700 | 0 | 44.0 | 65.1 | 0.09 μ m |
| 合成例5 | 47.3% | 9800 | 44.2 | 0 | 0 | 1.25 μ m |

【 0 0 8 9 】

(実施例 1)

3 0 0 c c のガラス製コンテナを付けたダイノミル K D L 型に、
合成例 1 のシリコーン系グラフトポリマー 1 3 0 . 0 部
顔料として F a s t o g e n B l u r e T G R

(大日本インキ化学工業社製の銅フタロシアニンブルー顔料) 5 7 . 0 部
フタロシアニン顔料誘導体としてソルスパース 5 0 0 0 3 . 0 部
メチルエチルケトン 3 7 . 0 部
K F - 9 6 L - 2 3 7 . 0 部
3 m m ϕ ジルコニアビーズ 2 5 0 c c

を仕込み、5℃の水で冷却し、回転数 1 0 0 0 r p m で 2 時間分散し、分散スラリーを得た。その後、

上記分散スラリー 1 3 . 2 部
メチルエチルケトン 3 0 . 9 部
K F - 9 6 L - 2 3 0 . 9 部

を混合し、混合液とした。

【 0 0 9 0 】

次に、シリコーン溶媒として K F - 9 6 L - 2 を 7 5 部秤取し、3 0 0 c c ナスフラスコに入れ、マグネチックスターラーで攪拌した。攪拌しながら、前記混合液をゆっくりと滴下し、粒状物質表面にシリコーン系グラフトポリマーを析出させた。

【 0 0 9 1 】

滴下後、メチルエチルケトンを減圧蒸留にて脱溶媒し、さらに、1 2 0℃で 5 時間架橋反応させ、顔料濃度 4 . 7 5 % の分散液組成物を得た。得られた分散液組成物は、分散粒径が 0 . 1 2 5 μ m (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計 N 4 P L U S で測定)、また、この分散液組成物を K F - 9 6 L - 1 を使用して不揮発分濃度を 5 % に調整し、3 3 5 0 0 G の遠心力を 5 時間かけ上澄みの不揮発分から遠心沈降による樹脂吸着量を測定したところ、粒状物質 1 0 0 部に対して 8 0 . 5 部のシリコーン系グラフトポリマーが吸着されている

た。

【 0 0 9 2 】

さらにKF-96-10を10部と上記分散液組成物を顔料換算で3部となる量(63.1部)にKF-96L-2を加え全量100部とし、口径1 μ mのフィルターでろ過し、顔料濃度3%の油性インクジェットプリンタ用インクを調整した。

【 0 0 9 3 】

このインクは、表3に示すとおり、粒径や粘度はともに小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。また印字試験においても印字安定性や再吐出性にも非常に優れた特性を示した。

【 0 0 9 4 】

(比較例1)

500ccのプラスチック製ビンに、
顔料としてFastogen Blue TGR

| | |
|------------------------------|-------|
| (大日本インキ化学工業社製の銅フタロシアニンブルー顔料) | 3.0部 |
| MGS-F75(日光ケミカルズ社製ノニオン界面活性剤) | 0.5部 |
| タマノル135(荒川化学社製ロジン系樹脂) | 3.0部 |
| テクノケア FRV(東芝シリコン社製シリコンオイル) | 29.5部 |
| テクノケア FRV(東芝シリコン社製シリコンオイル) | 5.0部 |
| KF-96L-2(信越化学社製ジメチルシロキサン) | 37.0部 |
| オレイルアルコール | 22.0部 |
| 3mm ϕ ジルコニアビーズ | 300部 |

を計り取り、ペイントシェーカー(エイシン社製)で2時間分散し、口径1 μ mのフィルターでろ過し、油性インクジェットインクを作製した。

【 0 0 9 5 】

このインクは、表3に示すとおり、実施例1に比べ粒径や粘度が大きく、保存試験後粒径や粘度が大きくなり沈降も見られ印字安定性、再分散性に劣っていた。

【 0 0 9 6 】

(実施例 2)

実施例 1 で使用した Fastogen Blue TGR 顔料と Solisperse 5000 のかわりに Cinquasia Magenta RT-355-D (チバスペシャリティーケミカル社製) を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、表 2 に示す分散液組成物を調整した。

【0097】

さらに、実施例 1 と同様にして顔料濃度 3 % の油性インクジェットプリンタ用インクを調整した。このインクは、表 3 に示すとおり、粒径や粘度はともに小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。また印字試験においても印字安定性や再吐出性にも非常に優れた特性を示した。

【0098】

(比較例 2)

実施例 2 で使用した合成例 1 のシリコーン系グラフトポリマー 130.0 部のかわりに合成例 5 のポリマー 126.8 部とメチルエチルケトン 3.2 部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、表 2 に示す分散液組成物を調整した。

【0099】

さらに、実施例 2 と同様にして顔料濃度 3 % の油性インクジェットプリンタ用インクを調整した。このインクは、表 3 に示すとおり、実施例 2 に比べ粒径が大きく、保存試験後沈降が見られた。また印字試験においても吐出不良を起こし印字安定性や再吐出性にも劣っていた。

【0100】

(実施例 3)

実施例 1 で使用した Fastogen Blue TGR 顔料と Solisperse 5000 のかわりに Yellow HG (クラリアント社製) を使用した以外は、実施例 1 と同様にして表 2 に示す分散液組成物を調整した。

【0101】

さらに、実施例 1 と同様にして顔料濃度 3 % の油性インクジェットプリンタ用インクを調整した。このインクは、表 3 に示すとおり、粒径や粘度はともに小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。また印字試験においても印

字安定性や再吐出性にも非常に優れた特性を示した。

【 0 1 0 2 】

(実施例 4)

実施例 1 で使用した Fastogen Blue TGR 顔料のかわりに Printex 85 (デグサ社製のカーボンブラック顔料) を使用した以外は、実施例 1 と同様に示す分散液組成物を調整した。

【 0 1 0 3 】

さらに、実施例 1 と同様に示す顔料濃度 3 % の油性インクジェットプリンタ用インクを調整した。このインクは、表 3 に示すとおり、粒径や粘度はともに小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。また印字試験においても印字安定性や再吐出性にも非常に優れた特性を示した。

【 0 1 0 4 】

(実施例 5)

実施例 1 で使用した合成例 1 のシリコーン系グラフトポリマー 130.0 部とメチルエチルケトン 37 部のかわりに合成例 2 のポリマー 131.6 部とメチルエチルケトン 35.4 部を使用した以外は、実施例 1 と同様に示す分散液組成物を調整した。

【 0 1 0 5 】

さらに、実施例 1 と同様に示す顔料濃度 3 % の油性インクジェットプリンタ用インクを調整した。このインクは、表 3 に示すとおり、粒径や粘度はともに小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。また印字試験においても印字安定性や再吐出性にも非常に優れた特性を示した。

【 0 1 0 6 】

(実施例 6)

300 cc のガラス製コンテナを付けたダイノミル KDL 型に、
 合成例 3 のシリコーン系グラフトポリマー 127.7 部
 顔料として Fastogen Blue TGR
 (大日本インキ化学工業社製の銅フタロシアニンブルー顔料) 57.0 部
 フタロシアニン顔料誘導体としてソルスパー S5000

| | |
|--|-----------|
| | 3. 0 部 |
| メチルエチルケトン | 3 9. 3 部 |
| K F - 9 6 L - 2 | 3 7. 0 部 |
| 3 m m ϕ ジルコニアビーズ | 2 5 0 c c |
| を仕込み、5℃の水で冷却し、回転数 1 0 0 0 r p m で 2 時間分散し、分散スラリーを得た。その後、 | |
| 上記分散スラリー | 1 3. 2 部 |
| メチルエチルケトン | 3 0. 9 部 |
| K F - 9 6 L - 2 | 3 0. 9 部 |
| を混合し、混合液とした。 | |

【 0 1 0 7 】

次に、シリコーン溶媒として K F - 9 6 L - 2 を 7 5 部秤取し、3 0 0 c c ナスフラスコに入れ、マグネチックスターラーで攪拌した。攪拌しながら、前記混合液をゆっくりと滴下し、粒状物質表面にシリコーン系グラフトポリマーを析出させた。

【 0 1 0 8 】

滴下後、メチルエチルケトンを減圧蒸留にて脱溶媒し、顔料濃度 4. 8 5 % の分散液組成物を得た。得られた分散液組成物は、分散粒径が 0. 1 7 4 μ m (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計 N 4 P L U S で測定)、また、この分散液組成物を K F - 9 6 L - 1 を使用して不揮発分濃度を 5 % に調整し、3 3 5 0 0 G の遠心力を 5 時間かけ上澄みの不揮発分から遠心沈降による樹脂吸着量を測定したところ、粒状物質 1 0 0 部に対して 8 3 部のシリコーン系グラフトポリマーが吸着されていた。

【 0 1 0 9 】

さらに K F - 9 6 - 1 0 を 1 0 部と上記分散液組成物を顔料換算で 3 部となる量 (6 1. 9 部) に K F - 9 6 L - 2 を加え全量 1 0 0 部とし、口径 1 μ m のフィルターでろ過し、顔料濃度 3 % の油性インクジェットプリンタ用インクを調整した。

【 0 1 1 0 】

このインクは、表 3 に示すとおり、粒径や粘度はともに小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。また印字試験においても印字安定性や再吐出性にも非常に優れた特性を示した。

【 0 1 1 1 】

(実施例 7)

実施例 5 で使用した合成例 2 のシリコン系グラフトポリマー 1 2 7、7 部とメチルエチルケトン 3 9、3 部のかわりに合成例 4 のポリマー 1 2 3、5 部とメチルエチルケトン 4 3、5 部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、表 2 に示す分散液組成物を調整した。

【 0 1 1 2 】

さらに、実施例 5 と同様にして顔料濃度 3 % の油性インクジェットプリンタ用インクを調整した。このインクは、表 3 に示すとおり、粒径や粘度はともに小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。また印字試験においても印字安定性や再吐出性にも非常に優れた特性を示した。

【 0 1 1 3 】

ここで顔料濃度は分散液組成物を約 2 g アルミシャーレに計り取り、2 2 0 ℃ のオーブンで 6 0 分乾燥して測定した。

【 0 1 1 4 】

表 2 に示した評価項目の説明を以下に示す。

【 0 1 1 5 】

分散粒径はコールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計 N 4 P L U S で分散平均粒径を測定した。

【 0 1 1 6 】

吸着量は分散液組成物を K F - 9 6 L - 1 (信越化学社製) を使用して不揮発分濃度を 5 % に調整し、3 3 5 0 0 G の遠心力を 5 時間かけ上澄みの不揮発分から遠心沈降による顔料 1 0 0 に対する樹脂吸着量を測定した。結果を表 2 に示す

【 0 1 1 7 】

【表 2】

| | 顔料 | ポリマー | 溶媒 | 顔料濃度 | 粒径 | 吸着量 |
|-------|------------------|-------|------------|-------|---------------------|-----|
| 実施例 1 | Blue TGR | 合成例 1 | KF-96L-2 | 4.75% | 0.125 μm | 81 |
| 比較例 1 | Blue TGR | ロジン | シリコン/アルコール | 3.00% | 0.895 μm | 7 |
| 実施例 2 | Magenta RT-355-D | 合成例 1 | KF-96L-2 | 4.81% | 0.178 μm | 78 |
| 比較例 2 | Magenta RT-355-D | 合成例 5 | KF-96L-2 | 4.80% | 1.523 μm | 95 |
| 実施例 3 | Yellow HG | 合成例 1 | KF-96L-2 | 4.79% | 0.185 μm | 82 |
| 実施例 4 | Printex 85 | 合成例 1 | KF-96L-2 | 4.85% | 0.123 μm | 82 |
| 実施例 5 | Blue TGR | 合成例 2 | KF-96L-2 | 4.79% | 0.115 μm | 90 |
| 実施例 6 | Blue TGR | 合成例 3 | KF-96L-2 | 4.85% | 0.174 μm | 85 |
| 実施例 7 | Blue TGR | 合成例 4 | KF-96L-2 | 4.79% | 0.125 μm | 83 |

【0 1 1 8】

次に油性インクジェットプリンタ用インクの特性を調べた

ここで粒径はコールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計 N 4 P L U S で測定した。

【0 1 1 9】

粘度は東機産業社製 R 型粘度計で回転数 1 0 0 r p m で測定した。

【0 1 2 0】

保存試験は 6 0 c c ガラス製容器にインクを 4 0 g 計り取り密閉して、6 0 ℃ の恒温槽に 2 週間放置した。その結果、沈降物が見られないものを○、沈降物が見られるものを×で表した。

【0 1 2 1】

印字試験はエプソン社製 C - 5 2 0 インクカートリッジに詰めて C - 5 2 0 インクジェットプリンターで A 4 用紙に印字し、印字安定性を電子工業協会のインジパターンを連続印字し、連続 1 0 0 0 枚以上安定して印字できたものを○、クリーニングを必要としたが連続 1 0 0 0 枚以上印字できたものを△、目詰まりを起こし印字できなくなったものを×で表した。

【0 1 2 2】

再吐出性はインクを C - 5 2 0 インクジェットプリンターにセットして室温下 1

ヶ月放置した後、再度印字試験を行い、クリーニング1回内で安定した印字を示すものを○、クリーニング3回内で安定した印字を示すものを△、安定した印字を示さないものを×で表した。結果を表3に示す。

【0123】

【表3】

| | インク物性 | | 保存試験後 | | | 印字試験 | |
|------|-------|-----|-------|-----|-----|-------|------|
| | 粒径 | 粘度 | 粒径 | 粘度 | 沈降物 | 印字安定性 | 再吐出性 |
| 実施例1 | 0.123 | 2.8 | 0.122 | 2.8 | ○ | ○ | ○ |
| 比較例1 | 0.903 | 3.8 | 1.324 | 4.2 | × | × | × |
| 実施例2 | 0.175 | 2.9 | 0.177 | 2.8 | ○ | ○ | ○ |
| 比較例2 | 1.451 | 3.1 | 1.415 | 3.5 | × | × | × |
| 実施例3 | 0.182 | 2.7 | 0.181 | 2.7 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例4 | 0.117 | 2.7 | 0.116 | 2.7 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例5 | 0.113 | 2.9 | 0.111 | 2.9 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例6 | 0.173 | 2.9 | 0.179 | 2.8 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例7 | 0.122 | 2.7 | 0.125 | 2.7 | ○ | ○ | ○ |

【0124】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の油性インクジェットプリンター用インクは、顔料の沈降や保存安定性と言った分散安定性を高めるとともに、印字安定性も改良された。また、顔料と有機溶媒の利用により耐水性や耐光性とといった印字品質の向上もでき、さらに、安全性の高い高沸点のシリコーン系有機溶媒を使用することにより、インクの安全性も高めることができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 顔料を微粒子で有機溶媒中に安定に分散し、長期保存しても沈降がなく印字安定性に優れ、印字品質が低下しない有機溶媒に顔料を分散したインクジェットプリンタ用インクを提供する。

【解決手段】 有機溶媒を含むインクジェットプリンター用インクにおいて、顔料及びシリコーン系グラフトポリマーを含有するインクジェットプリンター用インク

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2000-090812 |
| 受付番号 | 50000388074 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第六担当上席 0095 |
| 作成日 | 平成12年 3月30日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成12年 3月29日 |
|-------|-------------|

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005810]

| | |
|----------|------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月29日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 |
| 氏 名 | 日立マクセル株式会社 |